

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS

ACCESSION NUMBER: 1985:36596 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 102:36596

TITLE: Color photographic silver halide materials

INVENTOR(S): Furutachi, Nobuo; Yoshida, Yoshinori

PATENT ASSIGNEE(S): Fuji Photo Film Co., Ltd. , Japan

SOURCE: Ger. Offen., 42 pp.

CODEN: GWXXBX

DOCUMENT TYPE: Patent

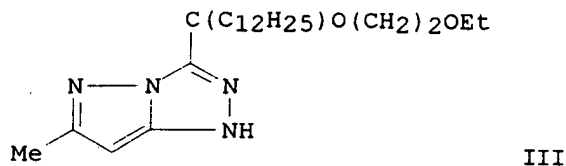
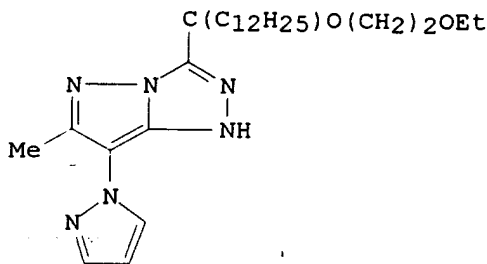
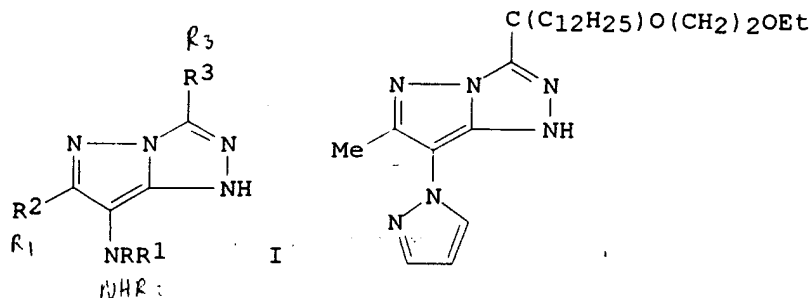
LANGUAGE: German

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 3339201	A1	19840503	DE 1983-3339201	19831028 <--
JP 59099437	A2	19840608	JP 1982-189538	19821028
JP 63022571	B4	19880512		
GB 2132783	A1	19840711	GB 1983-28716	19831027
			JP 1982-189538	19821028

PRIORITY APPLN. INFO.:
GI



AB 1H-Pyrazolo[3,2-c]-s-triazole derivs. (I; R, R₁ = H, alkyl, aryl, heterocyclyl, acyl, sulfonyl, carbamoyl, sulfamoyl, alkoxycarbonyl, aryloxy carbonyl, or together form a 5- or 6-membered heterocycle; R₂, R₃

= H, alkyl, aryl, heterocyclyl, acylamino, alkylamino, anilino, alkoxycarbonyl, or alkylthio) are described for use as 2-equiv magenta couplers in color photog. Ag halide materials. These couples have a high coupling speed, give a high max. color d., and have an improved soly. in high-boiling solvents. Thus, II 9.3 g was dissolved in a mixt. contg. trioctyl phosphate 10, tricresyl phosphate 5, and EtOAc 10 mL and then dispersed in a 10% aq. gelatin soln. contg. Na di-sec-butyl naphthalenesulfonate in order to form an emulsion. This emulsion

was

then added to a green-sensitive gelatin-Ag(Br,Cl) emulsion contg. a hardener and a coating aid and subsequently coated on a subbed support to give a photog. material contg. 466 mg Ag and 481 mg II/m². This material was then sensitometrically exposed and processed to give a D_{max} of 2.95 vs. 2.51 for a control contg. 700 mg Ag and 423 mg III/m².

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3339201 A1

⑨ Int. Cl.
G03C 7/32
G 03 C 7/26

⑳ Aktenzeichen: P 33 39 201.3
㉔ Anmeldetag: 28. 10. 83
㉕ Offenlegungstag: 3. 5. 84

DE 3339201 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
28.10.82 JP P189538-82

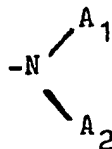
⑦① Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minamiashigara,
Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
M ister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
M yer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

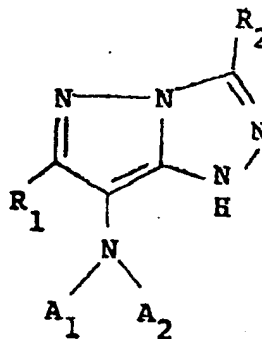
⑦② Erfinder:
Furutachi, Nobuo; Yoshida, Yoshinori, Minami
Ashigara, Kanagawa, JP

⑤④ Farbphotographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial

Die Erfindung beschreibt ein farbfotografisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial. Das Material setzt sich zusammen aus einer Trägergrundlage mit einer darauf angeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht und einem 2-Äquivalent-Purpurrotkuppler von 1H-pyrazol[3.2-C]-S-triazol-Typ. Der Kuppler beinhaltet eine Gruppe, die bei der Kupplung freigesetzt wird, wobei die Gruppe dort am Kuppler angeordnet ist, wo der Kuppler eine Kupplungsreaktion mit einem oxidierten Produkt eines Entwicklungsmittels eingeht. Diese Gruppe wird durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben:



wobei die Substituenten A₁ und A₂ die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben. Vorzugsweise wird der Kuppler durch die allgemeine Formel (II) wiedergegeben:



wobei die Substituenten in der Beschreibung definiert sind. Das fotografische Material liefert überlegene Ergebnisse hinsichtlich sowohl der Farbbildungsgeschwindigkeit als auch der vorgesehenen maximalen Farbdichte. Die erfindungsgemäßen Kuppler weisen weiterhin eine verbesserte Löslichkeit in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln auf.

DE 3339201 A1

3339201

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

A. GRÜNECKER, DPL. ING.
DR. H. KINKELDEY, DPL. ING.
DR. W. STOCKMAIR, DPL. POLYTECHNICAL
DR. K. SCHUMANN, DPL. PHYS.
P. H. JAKOB, DPL. ING.
DR. G. BEZOLD, DPL. CHEM.
W. MEISTER, DPL. ING.
H. HILGERS, DPL. ING.
DR. H. MEYER-PLATH, DPL. ING.

1

5 Fuji Photo Film Company, Limited
No. 210, Nakanuma,
Minami Ashigara-Shi,
Kanagawa
Japan

8000 MÜNCHEN 22
MAXIMILIANSTRASSE 43

P 18 335

10

28. Oktober 1983

15

Farbphotographisches lichtempfindliches
Silberhalogenidmaterial

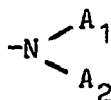
20

P A T E N T A N S P R Ü C H E

25

1. Farbphotographisches lichtempfindliches Silber-
halogenidmaterial, g e k e n n z e i c h n e t durch
eine Trägergrundlage mit einer darauf befindlichen
Silberhalogenidemulsionsschicht und einem 2-Äquivalent-
Purpurrotkuppler vom Typ
1H-Pyrazol[3-2-C]-S-triazol, wobei der Kuppler eine
Gruppe beinhaltet, die bei der Kupplung freigesetzt wird,
diese Gruppe an der Stelle am Kuppler angeordnet ist,
wo der Kuppler mit einem oxidierten Produkt eines
Entwicklungsmittels eine Kupplungsreaktion eingeht und
wobei diese Gruppe durch die allgemeine Formel (I) wieder-
gegeben wird:

35

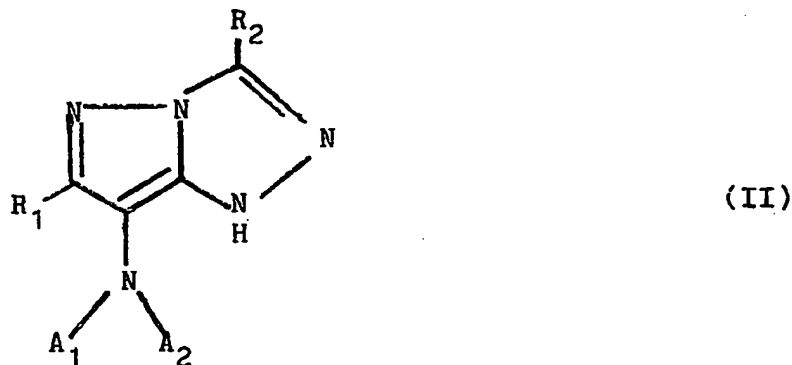


(I)

1 worin bedeuten:

5 A_1 und A_2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom,
eine Alkylgruppe, Arylgruppe, heterocyclische Gruppe,
Acylgruppe, Sulfonylgruppe, Carbamoylgruppe, Sulfamoyl-
gruppe, Alkoxycarbonylgruppe oder Aryloxycarbonylgruppe,
vorausgesetzt, daß nicht beide A_1 und A_2 Wasserstoffatome
sind, und wobei A_1 und A_2 sich zusammen mit einem Stick-
stoffatom zur Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes
10 vereinigen können, der weiterhin mit einem Benzolring
oder einem heterocyclischen Ring kondensieren kann.

2. Farbphotographisches lichtempfindliches Silber-
halogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
15 z e i c h n e t , daß der Kuppler durch die allgemeine
Formel (II) wiedergegeben wird:



worin

A_1 und A_2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen be-
sitzen und weiterhin R_1 und R_2 unabhängig voneinander
ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, Arylgruppe, hetero-
cyclische Gruppe, Acylaminogruppe, Alkylaminogruppe,
30 Anilinogruppe, Alkoxycarbonylgruppe oder eine Alkylthio-
gruppe bedeuten, vorausgesetzt, daß nicht beide R_1 und R_2
Wasserstoffatome sind.

35 3. Farbphotographisches lichtempfindliches Silber-
halogenidmaterial nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß der Kuppler in einer
Menge im Bereich von 2×10^{-3} bis 5×10^{-1} Mol pro Mol

1 Silber vorliegt.

4. Farbphotographisches lichtempfindliches Silber-
5 halogenidmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler
in einer Menge im Bereich von 1×10^{-2} bis 5×10^{-1} Mol
pro Mol Silber vorliegt.

10

15

20

25

30

35

1

B E S C H R E I B U N G

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein farbphotographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial (nachstehend manchmal einfach als "lichtempfindliches Material" bezeichnet), enthaltend neue 1H-[3,2-C]-S-triazol-Derivate.

10

Insbesondere betrifft sie ein lichtempfindliches Material, enthaltend einen Kuppler vom Typ 1H-Pyrazol[3,2-C]-S-triazol, einen 2-Äquivalent-Purpurrotkuppler enthaltend eine neue Art einer bei der Kupplung an dessen kupplungsaktiven Seite freizusetzenden Gruppe.

15

Es ist gut bekannt, daß bei der Farbentwicklung eines farbphotographischen lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterials ein Farbentwicklungsmittel auf Basis eines oxidierten, aromatischen primären Amins mit einem Kuppler zur Bildung von Farbstoffen, wie etwa Indophenol, Indo-

20 anilin, Indamin, Azomethin, Phenoxazin oder Phenazin, zur Herstellung von Farbbildern reagiert. Unter diesen Farbbildern wird ein Purpurrotbild unter Verwendung von Kupplern auf Basis von 5-Pyrazolon, Cyanoacetophenon,

25 Indazon, Pyrazolbenzimidazol oder Pyrazoltriazol gebildet.

30

Unter den Purpurrotbild erzeugenden Kupplern gehören die 5-Pyrazolone zu denen, die bisher am meisten verwendet und am eingehendsten untersucht wurden. Ebenso ist bekannt, daß unter Verwendung von Kupplern auf Basis von 5-Pyrazolon gebildete Farbstoffe hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Wärme und Licht ausgezeichnet sind, jedoch eine unnötige Absorption mit einem Gelbanteil bei etwa

35

430 nm zeigen, wobei eine Farbvermischung verursacht wird. Es wurde eine Anzahl von Purpurrotbild erzeugenden Kupplergrundgerüsten vorgeschlagen, um den Farbanteil zu reduzieren, einschließlich eines Pyrazolbenzimidazol-Gerüsts,

1 wie in der GB-PS 1 047 612 beschrieben, eines Indazoln-
Gerüsts, wie in der US-PS 3 770 447 beschrieben und eines
Pyrazoltriazol-Gerüsts, wie in der US-PS 3 725 067 be-
5 schrieben.

Azomethin-Farbstoffe, die unter Verwendung von Kupplern
vom Typ 1H-Pyrazol[3.2-C]-S-triazol gebildet werden, wie
beschrieben in der US-PS 3 725 067, den GB-PS'en
10 1 252 418, 1 334 515 und 139 897, zeigen eine geringere
unnötige Absorption bei etwa 430 nm in einem Lösungsmittel,
beispielsweise Ethylacetat, und sind hinsichtlich der
Scharfschnitt-Eigenschaften in längerwelligem Bereich aus-
gezeichnet. Diese Kuppler sind jedoch in verschiedener
15 Hinsicht nachteilig. Beispielsweise ist deren Löslichkeit
in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln (beispiels-
weise Tricresylphosphat und Dibutylphthalat), wie beim
Ölschutzverfahren verwendet, äußerst gering. Das Ölschutz-
verfahren ist eine dem Fachmann wohl bekannte Technik, die
20 zur Einführung von Kupplern in angewandte photographische
Filme anzuwenden ist. Darüber hinaus besitzen sie eine
geringe Farbbildungsgeschwindigkeit, selbst bei Verarbei-
tung mit einem gewöhnlichen Entwicklungsbad für die Farb-
bildung und weisen schließlich keine hohe maximale Farb-
25 dichte auf.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein farbphoto-
graphisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial
bereitzustellen, das einen neuen photographischen
30 2-Äquivalent-Purpurrotkuppler enthält, der sowohl hinsicht-
lich seiner Farbbildungsgeschwindigkeit als auch der
maximalen Farbdichte ausgezeichnet ist und der eine ver-
besserte Löslichkeit in hochsiedenden organischen Lösungs-
mitteln besitzt.

35 Es hat sich gezeigt, daß dieses Ziel erreicht werden
kann durch Verwendung eines 2-Äquivalent-Purpurrotkupplers
vom Typ 1H-Pyrazol[3.2-C]-S-triazol und der eine durch

- 1 die allgemeine Formel (I) wiedergegebene Abkupplungsgruppe, wie nachstehend beschrieben, an einer Stelle des Kupplers enthält, an der dieser mit einem oxidierten Produkt eines Entwicklungsmittels eine Kupplungsreaktion eingeht.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein farbphoto-
graphisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial,
das dadurch gekennzeichnet ist, daß es einen 2-Äquivalent-
Kuppler vom Typ 1H-Pyrazol[3.2-C]-S-triazol enthält, wobei der
10 Kuppler eine durch die allgemeine Formel (I) wiederge-
gebene Abkupplungsgruppe, wie nachstehend beschrieben,
an einer Stelle des Kupplers enthält, wo der Kuppler
mit einem oxidierten Produkt eines Entwicklungsmittels
eine Kupplungsreaktion eingeht.

15

Der hierin verwendete 2-Äquivalent-Kuppler gehört zum
Typ 1H-Pyrazol[3.2-C]-S-triazol (das 1H-Pyrazol[3.2-C]-S-
triazol-Gerüst ist bekannt und in der US-PS 3 725 067
beschrieben, auf welche zur Offenbarung solcher Kuppler
20 hierin Bezug genommen wird) und enthält eine Gruppe der
allgemeinen Formel (I):



25

worin bedeuten:

- 30 A_1 und A_2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, Arylgruppe, heterocyclische Gruppe, Acylgruppe, Sulfonylgruppe, Carbamoylgruppe, Sulfamoylgruppe, Alkoxy-carbonylgruppe oder Aryloxycarbonylgruppe, vorausgesetzt
daß nicht beide A_1 und A_2 gleichzeitig Wasserstoffatome
35 sind, wobei A_1 und A_2 sich zusammen mit einem Stickstoff-
atom zur Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes ver-
einigen können, welcher weiterhin an einen Benzolring oder
einen heterocyclischen Ring kondensiert sein kann.

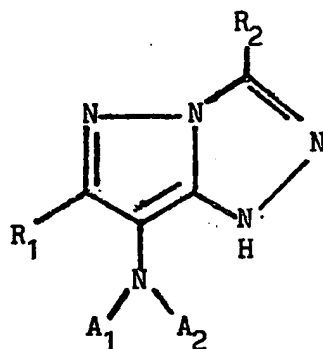
7.

1 Die Abkupplungsgruppe ist an einer Stelle angeordnet,
 an welcher der Kuppler mit einem oxidierten Produkt eines
 Entwicklungsmittels eine Kupplungsreaktion eingeht und
 welche durch Kupplung freigesetzt wird.

5

Von den hierin verwendeten Kupplern sind diejenigen der
 allgemeinen Formel (II), wie nachstehend beschrieben,
 bevorzugt.

10



(II)

15

worin bedeuten:

20

A₁ und A₂ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine
 Alkylgruppe (vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 22
 Kohlenstoffatomen, wie etwa eine Methylgruppe, Ethylgruppe,
 Butylgruppe, Octylgruppe, 2-Ethylhexylgruppe, und eine
 Alkylgruppe, substituiert mit einem Halogenatom, einer
 Hydroxylgruppe, Cyanogruppe, Arylgruppe, Carboxylgruppe,
 Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, Acylaminogruppe, Sulfon-
 amidogruppe, Imidogruppe, Alkoxycarbonylgruppe, Aryloxy-
 carbonylgruppe, Alkylthiogruppe, Arylthiogruppe, Alkyl-
 sulfonylgruppe, Arylsulfonylgruppe, Carbamoylgruppe,
 Sulfamoylgruppe, Alkyloxy-carbonylaminogruppe, Aryloxy-
 carbonylaminogruppe, Ureidogruppe, Acylgruppe, Alkyl-
 aminogruppe oder Arylaminogruppe),
 eine Arylgruppe (vorzugsweise eine Arylgruppe mit
 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, wie etwa eine Phenylgruppe,
 Naphthylgruppe, und eine Arylgruppe, die mit den Gruppen,
 wie als Substituenten für die vorangehende Alkylgruppe
 beschrieben, substituiert sein kann),

35

- 1 eine heterocyclische Gruppe (beispielsweise eine
2-Pyridylgruppe, 2-Chinolylgruppe, 2-Benzothiazolylgruppe,
2-Furylgruppe und eine 2-Pyrimidinylgruppe),
eine Acylgruppe (vorzugsweise eine Acylgruppe mit 1 bis
5 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Acetylgruppe,
Butanoylgruppe, Hexanoylgruppe, Trifluoracetylgruppe,
Heptafluorbutanoylgruppe, Benzoylgruppe, Naphthoylgruppe,
Pentafluorbenzoylgruppe, Pentachlorphenylgruppe, 2-Furan-
carbonylgruppe und eine 2-Chinolincarbonylgruppe),
10 eine Sulfonylgruppe (beispielsweise eine Methansulfonyl-
gruppe, Hexansulfonylgruppe, Benzolsulfonylgruppe,
Naphthalinsulfonylgruppe und eine Alkansulfonyl- oder
Arylsulfonylgruppe, die mit den für die oben genannte
Alkylgruppe beschriebenen Gruppen substituiert sein kann),
15 eine Carbamoylgruppe (beispielsweise eine N-Methylcarb-
amoylgruppe, N-Dodecylcarbamoylgruppe, N,N-Diethylcarb-
amoylgruppe, N-Phenylcarbamoylgruppe, und eine N-Alkyl-
carbamoylgruppe, N,N-Dialkylcarbamoylgruppe, N-Arylcarb-
amoylgruppe, oder N,N-Diarylsulfamoylgruppe, die mit den
20 für die oben beschriebene Alkylgruppe beschriebenen
Gruppen substituiert sein kann),
eine Sulfamoylgruppe (beispielsweise eine N-Methyl-
sulfamoylgruppe, N-n-Octylsulfamoylgruppe, N-Phenylsulf-
amoylgruppe, N,N-Diethylsulfamoylgruppe, und eine N-
25 Alkylsulfamoylgruppe, N,N-Dialkylsulfamoylgruppe, N-Aryl-
sulfamoylgruppe, oder N,N-Diarylsulfamoylgruppe, die mit
den für die oben genannte Alkylgruppe beschriebenen
Gruppen substituiert sein kann), oder
30 eine Alkoxy-carbonylgruppe (beispielsweise eine Methoxy-
carbonylgruppe, Butyloxy-carbonylgruppe, Dodecyloxy-carbonyl-
gruppe, 2-Ethylhexyloxy-carbonylgruppe und eine Alkoxy-
carbonylgruppe, die mit den für die Alkylgruppe be-
schriebenen Gruppen substituiert sein kann),
35 vorausgesetzt, daß nicht beide A₁ und A₂ gleichzeitig
Wasserstoffatome sind;
A₁ und A₂ können in Kombination mit einem Stickstoffatom
sich zur Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes ver-

6.9.

- 1 einigen;
diese 5- und 6-gliedrigen Ringe umfassen:
- 5 einen aromatischen heterocyclischen Ring, enthaltend
ein Stickstoffatom, der ein 6 π oder 10 π Elektronen-
system darstellt (beispielsweise eine Pyrrolylgruppe,
1-Imidazolygruppe, 1-Pyrazolygruppe, 1-(1,2,4-Triazoly-
gruppe), 1-(1,2,3-Triazolygruppe), 1-(1,2,3,4-Tetra-
zolygruppe), 1-(1,2,3,5-Tetrazolygruppe),
- 10 1-Indolygruppe, 2-Isoindolygruppe, 1-Benzimidazoly-
gruppe, 1-Benzotriazolygruppe und eine aromatische
heterocyclische Gruppe, bei der die vorgenannte aro-
matische heterocyclische Gruppe substituiert sein kann
- 15 mit einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, Nitrogruppe,
Alkylgruppe, Arylgruppe, Carboxylgruppe, Alkoxylgruppe,
Aryloxygruppe, Acylaminogruppe, Sulfonamidogruppe,
Imidogruppe, Alkoxycarbonylgruppe, Aryloxycarbonylgruppe,
20 Alkylthiogruppe, Arylthiogruppe, Alkylsulfonylgruppe,
Arylsulfonylgruppe, Carbamoylgruppe, Sulfamoylgruppe,
Alkoxycarbonylaminogruppe, Aryloxycarbonylaminogruppe,
Ureidogruppe, Acylgruppe, Alkylaminogruppe oder eine
Arylaminogruppe),
- 25 eine gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Gruppe,
enthaltend ein Stickstoffatom, die jedoch keinen aro-
matischen Ring bildet (beispielsweise eine 1-Pyrrolidinyl-
gruppe, 1-Piperidinylgruppe, N-Morpholinylgruppe, N-1,2,3,
4-Tetrahydrochinolylgruppe, 1-Pyrrolinylgruppe, 1-Imida-
zolinylgruppe, 1-Pyrazolidinylgruppe, 2-Isoindolinylgruppe,
30 1-Indolinylgruppe und eine heterocyclische Gruppe, wobei
die vorangehende gesättigte oder ungesättigte hetero-
cyclische Gruppe mit Substituenten, wie für die vorge-
nannte aromatische heterocyclische Gruppe beschrieben,
substituiert ist),
- 35 eine cyclische Imidogruppe (beispielsweise N-Bernstein-
säure-Imidogruppe, N-Phthalimidogruppe, 1-N-Hydantoinyl-
gruppe, 3-N-2,4 Dioxo-oxazolidinylgruppe, 4-N-Urazolyl-

7 - 118.

1 gruppe und eine Imidogruppe bei der die vorgenannte
 Imidogruppe mit Substituenten wie für die vorangehende
 aromatische heterocyclische Gruppe beschrieben, substi-
 5 tuiert ist),

5

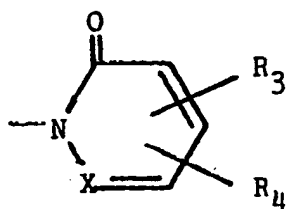
eine 2-N-1,1-Dioxo-3-(2H)-oxo-1,2-benzisothiazolylgruppe
 (Saccharin),

10

eine 2-N-1,1,-Dioxo-3-(2H)-oxo-1,2-benzisothiazolylgruppe,
 welche die für die vorangehende aromatische heterocyc-
 lische Gruppe beschriebenen Substituenten enthalten kann,

eine Gruppe der allgemeinen Formel:

15

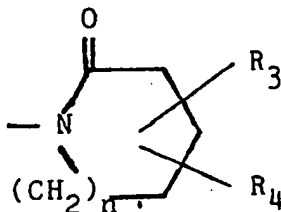


20

(worin X die Bedeutung von -CH= oder -N= hat und
 R₃ und R₄ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom
 25 darstellen oder die für die vorangehende aromatische
 heterocyclische Gruppe beschriebenen Substituenten ent-
 halten können und wobei R₃ und R₄ sich zur Bildung eines
 kondensierten Ringes vereinigen können (bevorzugte Bei-
 spiele hierfür sind eine 2(1H)-Pyridongruppe und eine
 30 Phthalazindiongruppe), und

eine Gruppe der allgemeinen Formel:

35



- 1 (worin n 1 oder 2 ist und R_3 und R_4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom bedeuten oder die für die vorangehende aromatische heterocyclische Gruppe beschriebenen Substituenten enthalten können und wobei
- 5 R_3 und R_4 sich zur Bildung eines kondensierten Ringes vereinigen können (bevorzugte Beispiele hiervon sind eine 2-Oxo-1-pyrrolidinygruppe und eine 2-Oxo-1-piperidinygruppe).
- 10 In der allgemeinen Formel (II) können R_1 und R_2 gleich oder voneinander verschieden sein und bedeuten unabhängig voneinander
- ein Wasserstoffatom
- 15 eine Alkylgruppe (beispielsweise eine Methylgruppe, Propylgruppe, tert-Butylgruppe, Hexadecylgruppe, 2-(2,4,6-Tri-chlorphenyl)ethylgruppe, 3-(3-Pentadecylphenoxy)propylgruppe, 3-(2,4-di-tert-Amylphenoxy)propylgruppe, und eine 2- α [(3-tert-Butyl-4-hydroxyphenoxy)tetradecanamido]ethylgruppe,
- 20 eine Arylgruppe (beispielsweise eine Phenylgruppe, α - oder β -Naphthylgruppe, 4-Methylphenylgruppe, 2,4,6-Tri-chlorphenylgruppe, 4- α [(2,4-di-tert-Amylphenoxy)butyramido]-phenylgruppe und eine 4- α [(3-tert-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-tetradecanamido]-2,6-dichlorphenylgruppe),
- 25 eine heterocyclische Gruppe (beispielsweise eine Pyridylgruppe, eine Thienylgruppe und eine Chinolylgruppe), eine Acylaminogruppe (beispielsweise eine Acetylaminogruppe, Benzamidogruppe, 3-(2,4-di-tert-Amylphenoxy)butyramidogruppe und eine 3-(3-Pentadecylphenoxy)butyramidogruppe),
- 30 eine Alkylaminogruppe (beispielsweise eine Methylaminogruppe, Diethylaminogruppe und eine n-Dodecylaminogruppe), eine Anilinogruppe (beispielsweise Phenylaminogruppe, 2-Chlor-t-tetradecanamidophenylaminogruppe und eine 4- α [(3-tert-Butyl-4-hydroxyphenoxy)tetradecanamido]anilinogruppe),
- 35 eine Alkoxycarbonylgruppe (beispielsweise eine Methoxycarbonylgruppe und eine Tetradecyloxycarbonylgruppe), und

1 eine Alkylthiogruppe (beispielsweise eine Hexylthiogruppe,
und eine Dodecylthiogruppe),
vorausgesetzt, daß nicht beide R_1 und R_2 Wasserstoffatome
sind.

5

Typische Beispiele hierin verwendeter Purpurrotkuppler
sind nachstehend aufgeführt, ohne daß jedoch die Erfindung
hierauf beschränkt ist.

10

15

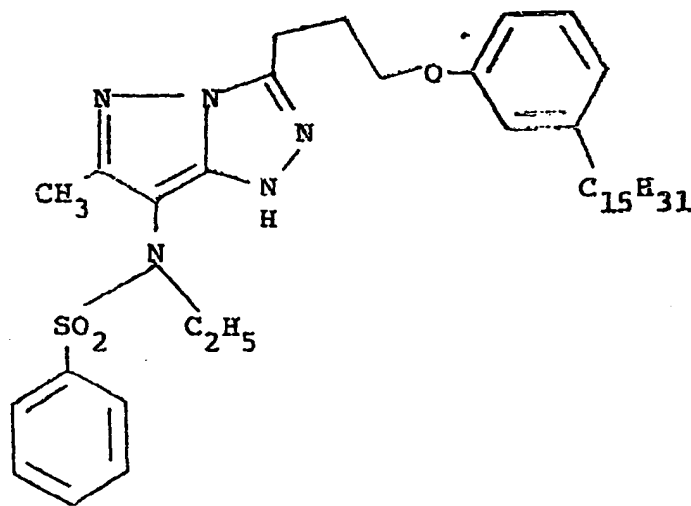
1

20

25

30

35



+0 - 13.

1

5

2

10

15

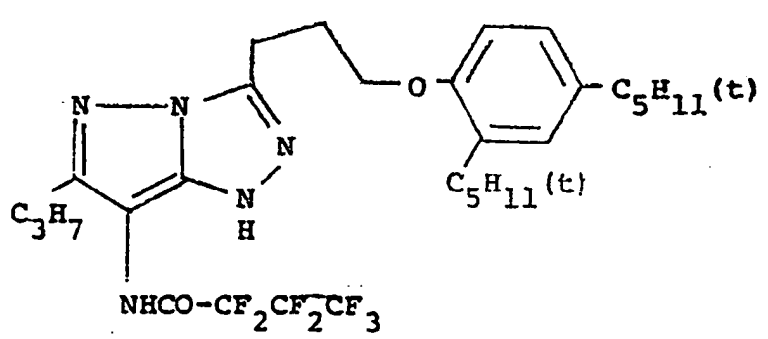
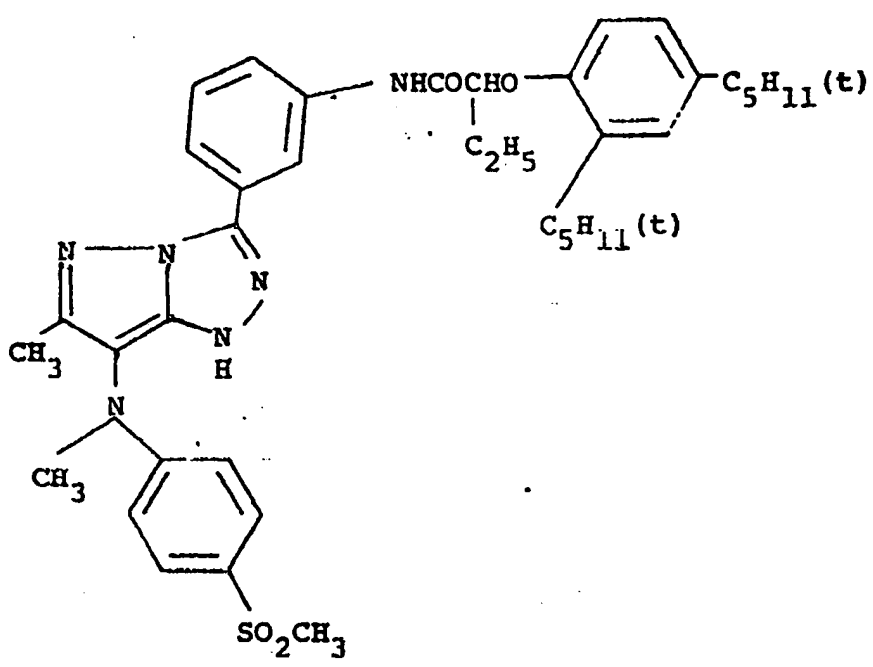
20

3

25

30

35



41 -14-

1

5

4

10

15

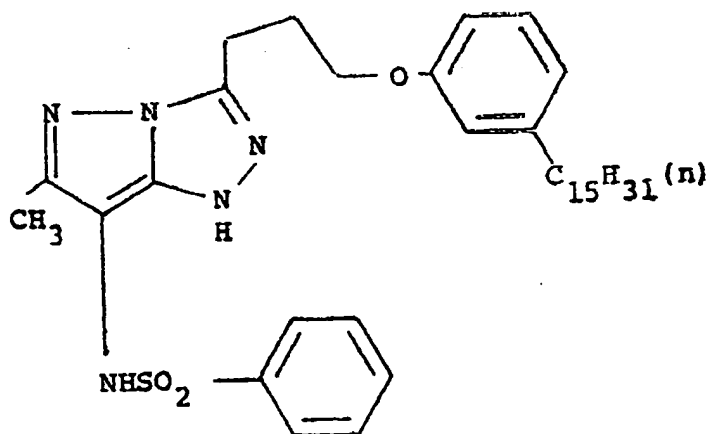
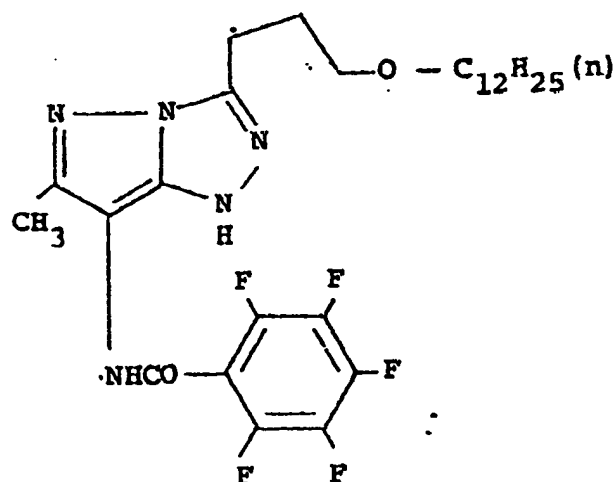
20

5

25

30

35



42-15.

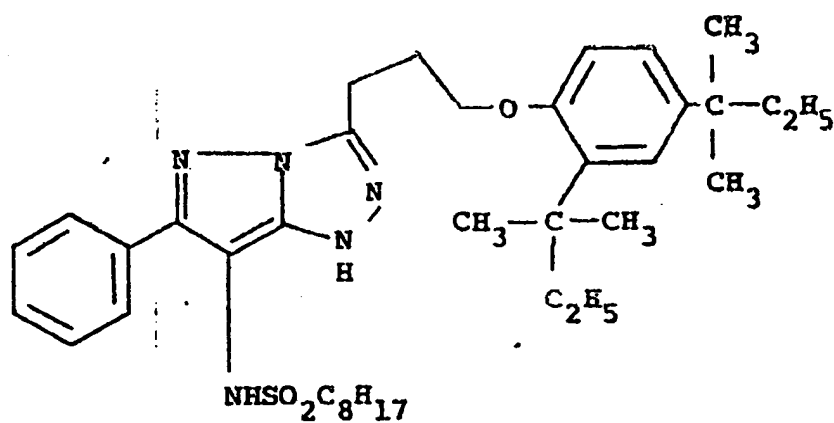
1

5

6

10

15



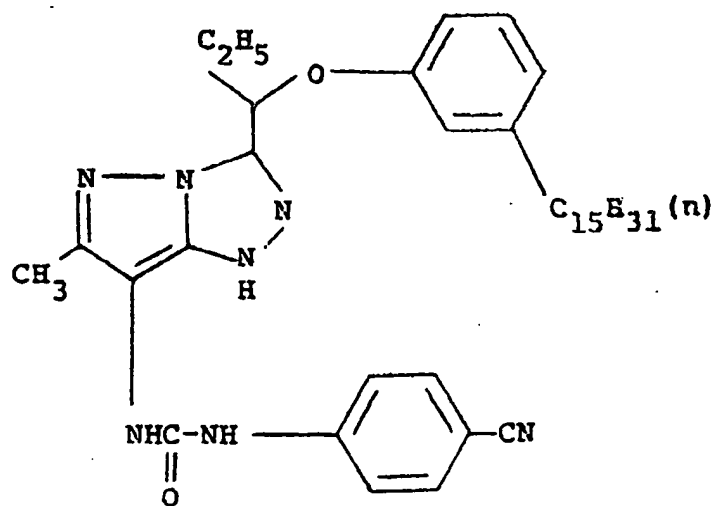
20

7

25

30

35



BAD ORIGINAL

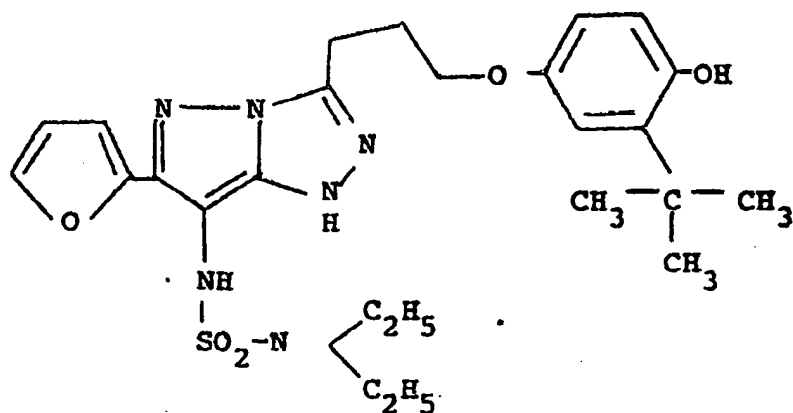
13 - 16.

1

5

8

10

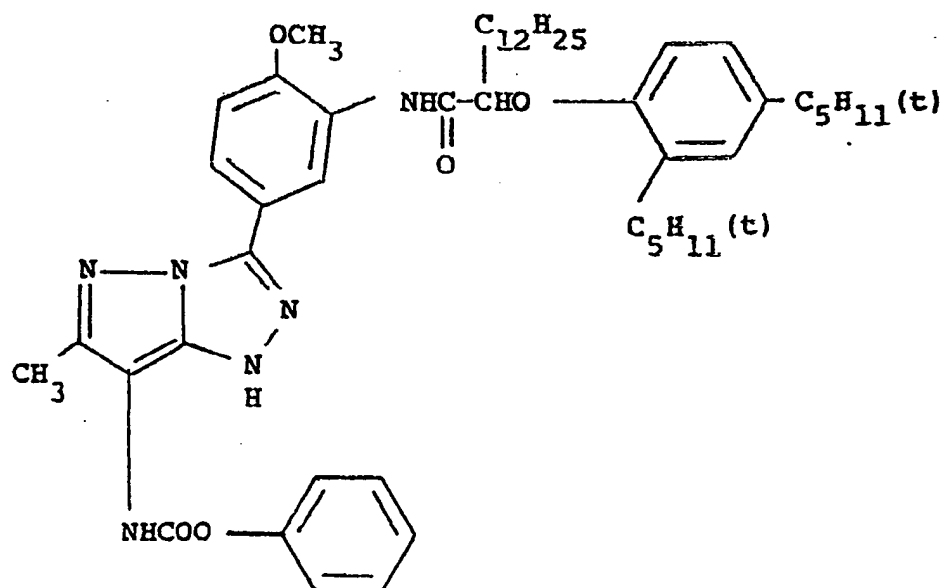


15

20

9

26



30

35

-17.

1

5

10

10

15

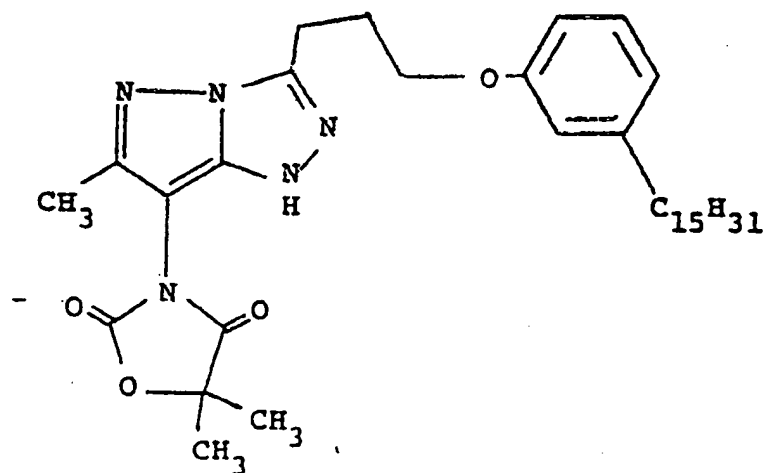
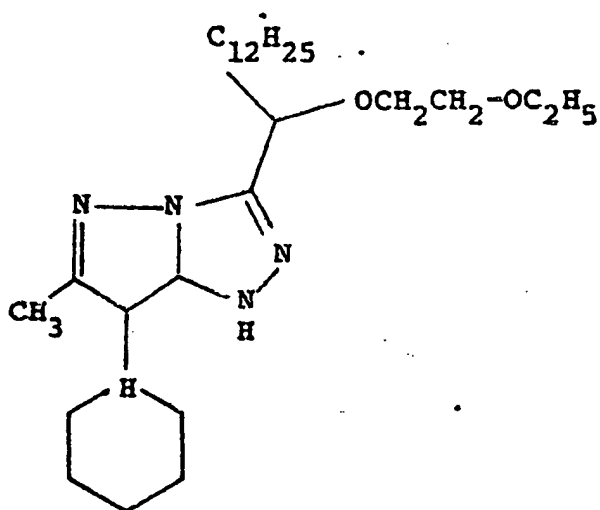
20

11

25

30

35



45-18.

1

5

12

10

15

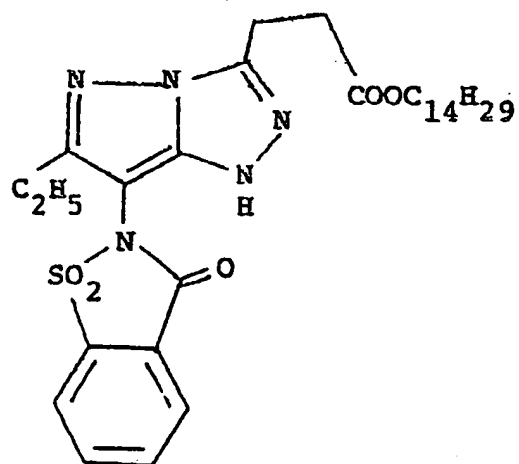
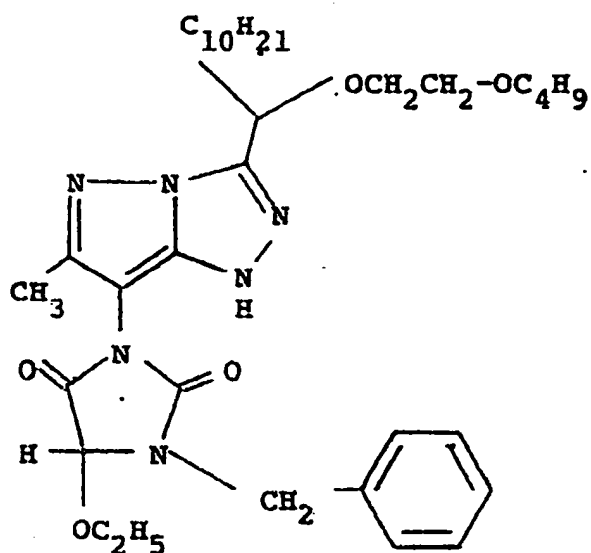
20

13

25

30

35



46-19.

1

5

14

10

16

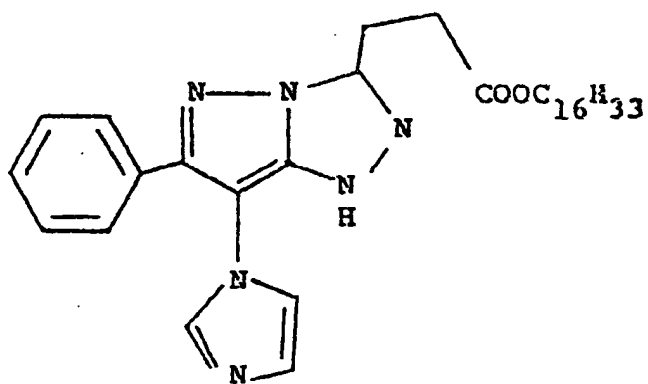
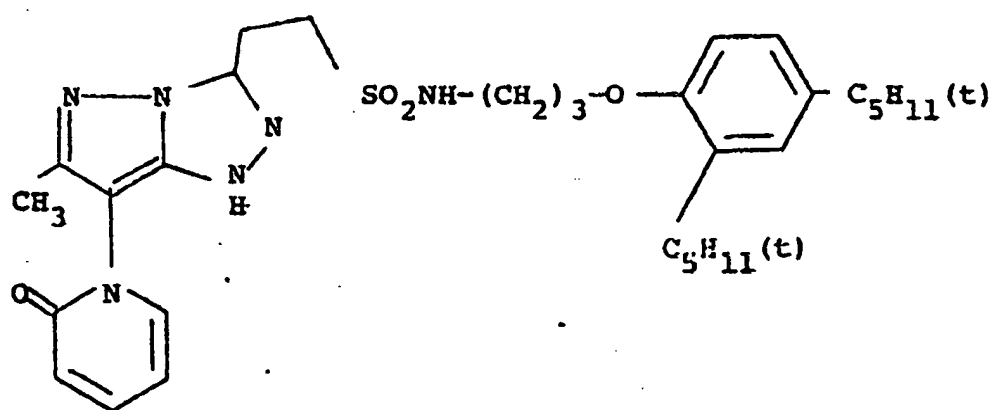
20

15

25

30

35



-17- 20.

1

16

5

10

15

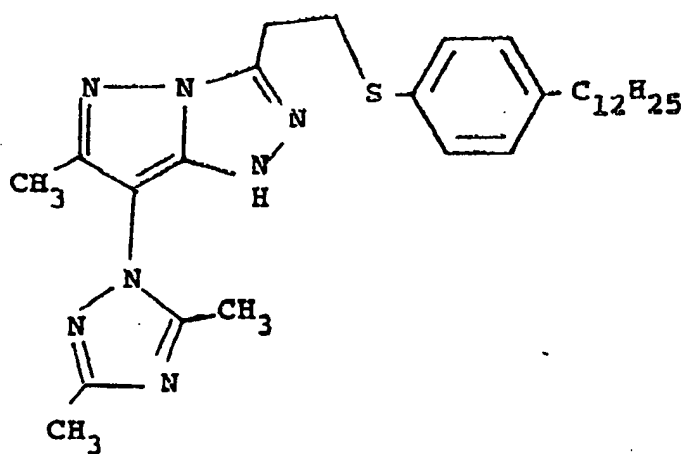
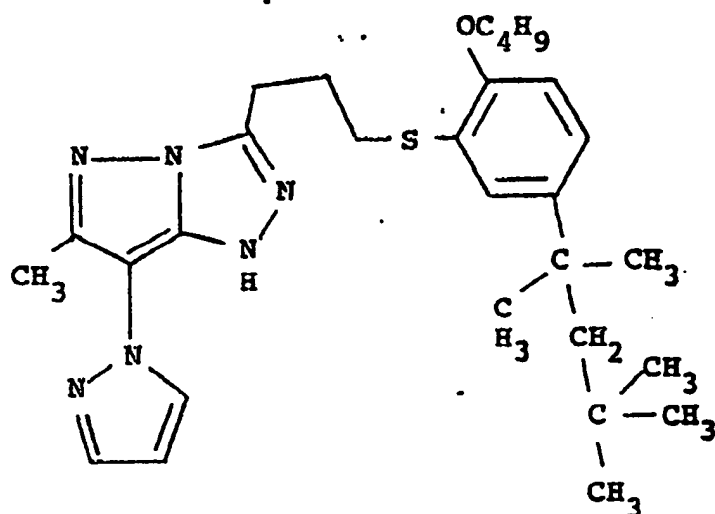
20

17

25

30

35



18 - 21.

1

5

18

10

15

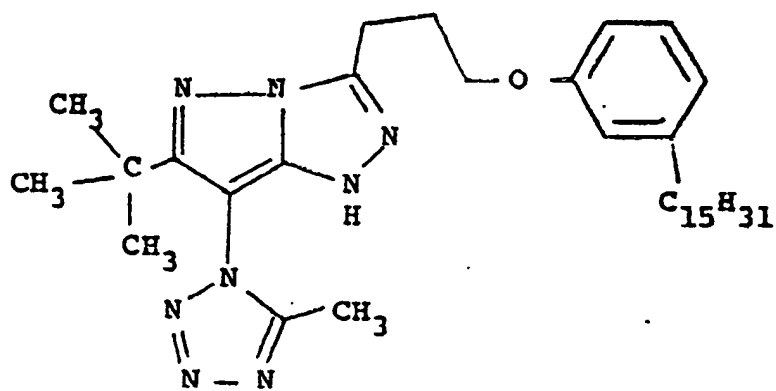
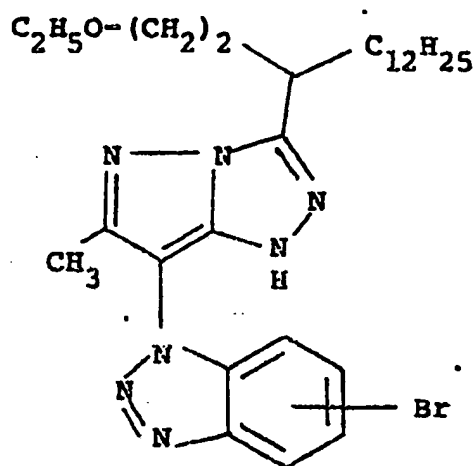
20

19

25

30

35

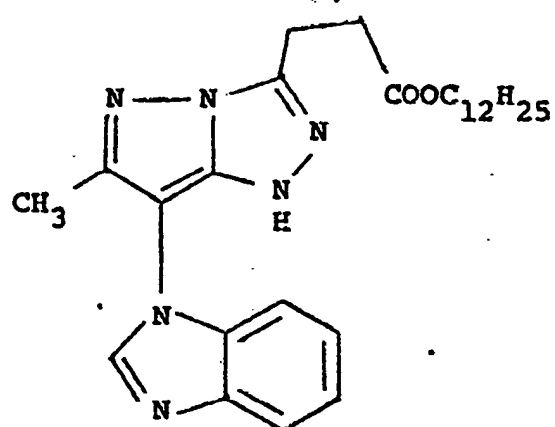


1

5

20

10

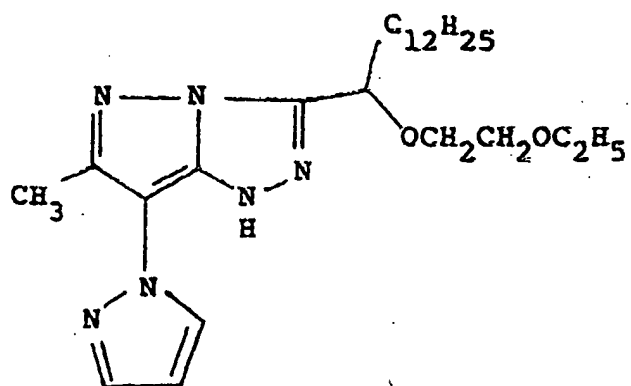


15

20

21

25



30

35

1

5

22

10

15

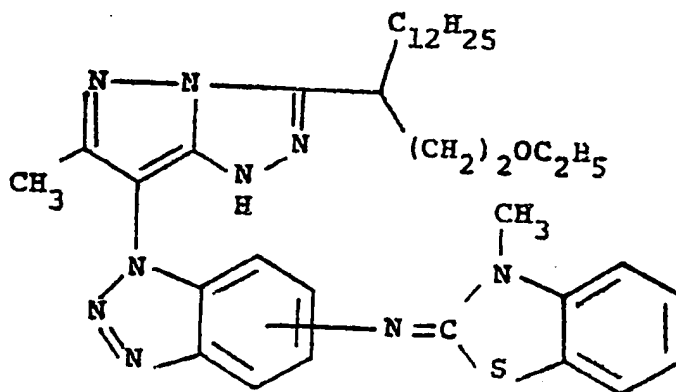
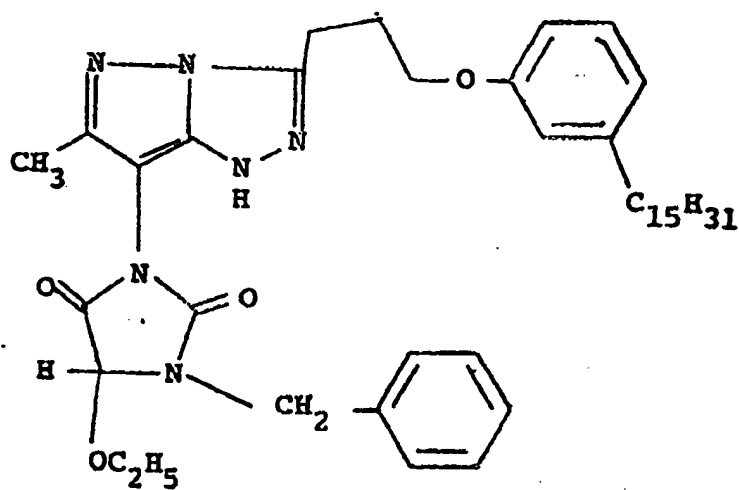
20

23

25

30

35



1 Von den durch die allgemeine Formel (II) wiedergegebenen
Kupplern sind diejenigen Verbindungen besonders bevor-
zugt, bei denen A_1 und A_2 der allgemeinen Formel (I)
5 sich zur Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes oder
eines heterocyclischen Ringes, der aus der Kondensation
des 5- oder 6-gliedrigen Ringes und eines Benzolringes
resultiert, vereinigen. Diese Verbindungen sind zur Er-
reichung des der Erfindung zugrundeliegenden Ziels her-
10 vorragend geeignet.

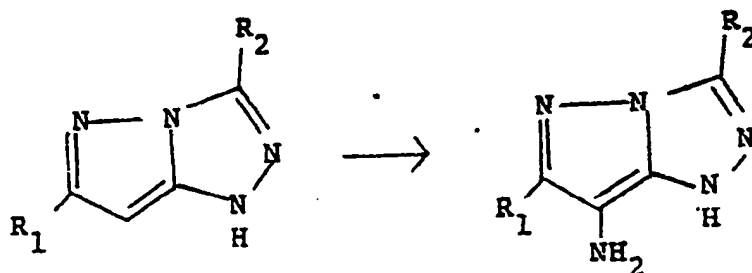
Die Menge des zuzusetzenden erfindungsgemäßen Kupplers
beträgt zwischen 2×10^{-3} bis 5×10^{-1} Mol, vorzugs-
weise zwischen 1×10^{-2} bis 5×10^{-1} Mol, pro Mol an Silber.
16
Typische Verfahren zur Herstellung der hierin verwendeten
Kuppler sind nachstehend beschrieben.

Das 1H-Pyrazol[3.2-C]-S-triazol-Gerüst und die Ballast-
20 gruppe können nach Verfahren, wie in der GB-PS 1 252 418
und US-PS 3 705 896 (auf welche hierin zum Zwecke der
Offenbarung solcher Verfahren Bezug genommen wird), be-
schrieben, hergestellt werden .

25 (1) Ein Verfahren, bei dem eine Aminogruppe in die
kupplungsaktive Seite eingeführt und die so eingeführte
Aminogruppe dann modifiziert wird, wird durch das folgende
Verfahren (1) veranschaulicht:

30

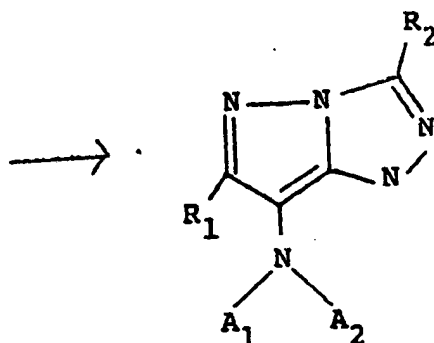
35



1

(1)

5



- 10 Die Aminogruppe kann leicht in die kupplungsaktive Seite eingeführt werden durch das in der US-PS 3 419 391 beschriebene Verfahren (auf welche hierin zur Offenbarung eines solchen Verfahrens Bezug genommen wird); d.h. es wird eine Nitrosierung an der kupplungsaktiven Seite
- 15 erzwungen durch Verwendung eines geeigneten Nitrosierungsmittels, beispielsweise Natriumnitrit oder Isoamylnitrit, und die so hergestellte Nitrosogruppe wird in geeigneter Weise reduziert, etwa durch ein Wasserstoffzugabeverfahren, bei dem diese mit Wasserstoffgas in Gegenwart
- 20 eines Palladium-Kohlenstoff-Katalysators in Kontakt gebracht wird oder ein chemisches Reduktionsverfahren unter Verwendung von beispielsweise Zinn (II)-Chlorid.

- Die Modifizierung der oben hergestellten Aminogruppe
- 25 resultiert in der Bildung solcher Verbindungen, in denen A₁ und A₂ jeweils eine Acylgruppe, Sulfonylgruppe, Carbamoylgruppe, Sulfamoylgruppe, Alkoxycarbonylgruppe oder Aryloxycarbonylgruppe darstellen. Diese Modifizierung kann ausgeführt werden durch Umsetzen der Aminogruppe
- 30 mit A₁-hal oder A₂-hal (worin A₁ und A₂ die bei der allgemeinen Formel (I) angegebenen Bedeutungen besitzen und das Symbol "hal" ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor- oder Bromatom darstellen) bei einer Temperatur von 0 bis 100°C in einem gegenüber A₁-hal inerten Lösungsmittel, wie
- 35 etwa Essigsäure, Methylenchlorid, Chloroform, Benzol, Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril. Bei der Ausführung dieser Umsetzung ist es bevor-

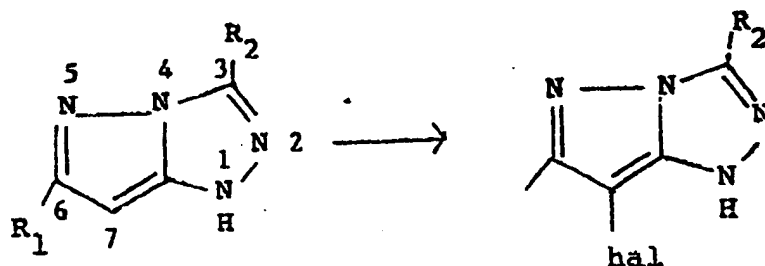
- 1 zugt ein geeignetes Dehydrohalogenierungsmittel (beispielsweise Triethylamin, Diazabicyclo[2.2.2]octan und Natriumacetat) zu verwenden.
- 5 Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung der Kuppler 3,4,5,6,7,8 und 9.

10 (2) Ein Verfahren, bei dem ein Halogenatom in die kuppungsaktive Seite eingeführt und das so eingeführte Halogenatom durch die Gruppe $\begin{array}{c} A_1 \\ \diagdown \\ N- \\ \diagup \\ A_2 \end{array}$, ersetzt wird,

wird durch das nachstehende Verfahren (2) veranschaulicht:

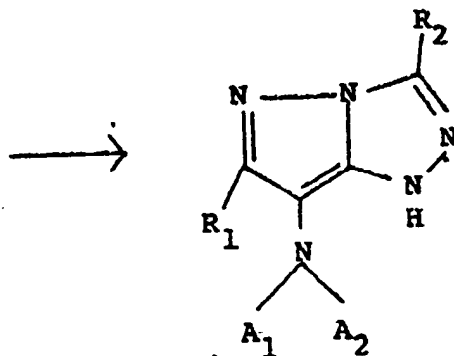
15

20



25

30



(2)

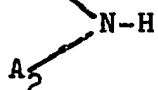
35

1 Die Einführung des Halogenatoms (beispielsweise eines
 Chlor- oder Bromatoms) in die kupplungsaktive Seite, d.h.,
 die 7-Stellung des 1H-Pyrazol[3.2-C]-S-triazol-Gerüsts,
 5 kann durch das in der US-PS 3 725 067 beschriebene Ver-
 fahren (auf welche hierin zur Offenbarung eines solchen
 Verfahrens Bezug genommen wird) ausgeführt werden unter
 Verwendung eines geeigneten Halogenierungsmittels, wie
 etwa Sulfurylchlorid, Chlorgas, Brom, N-Chlorsuccinimid
 oder N-Bromsuccinimid.

10

Der Austausch des Halogenatoms resultiert in der Bildung
 solcher Verbindungen, bei denen A₁ und A₂ jeweils eine
 Alkylgruppe, Arylgruppe, heterocyclische Gruppe darstel-
 15 len oder in Kombination mit einem Stickstoffatom sich zur
 Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes vereinigen.
 Dieser Austausch kann ausgeführt werden durch Auflösen
 der oben hergestellten Halogen-substituierten Verbindung
 und A₁ in einem Alkohol-Lösungsmittel

20



(beispielsweise Ethanol oder Isopropylalkohol), einem
 aprotischen polaren Lösungsmittel (beispielsweise Di-
 25 methylformamid, Sulfolan oder Hexamethylphosphotriamid)
 oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel
 (beispielsweise Methylenchlorid oder Chloroform) und Um-
 setzen dieser in Gegenwart einer geeigneten Base (bei-
 spielsweise Triethylamin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,
 30 Diazabicyclo[2.2.2]octan oder wasserfreiem Kaliumcarbonat);
 hierzu wird verwiesen auf die JA-PS 45135/81.

Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung der Kuppler
 1,2,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22 und 23.

35

Das 6 π oder 10 π Elektronensystem mit einem stickstoff-
 haltigen aromatischen heterocyclischen Ring kann durch das
 in der JA-PS 36 577/82 beschriebene Verfahren eingeführt

1 werden, d.h. die heterocyclische Verbindung wird zu der
Halogen-substituierten Verbindung in einer Menge von
mindestens 2 Mol pro Mol der Halogen-substituierten Ver-
5 bindung zugegeben, diese werden durch Erwärmen bei 50 bis
150°C in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder durch Er-
wärmen bei 30 bis 150°C in einem aprotischen Lösungsmittel
(beispielsweise Dimethylformamid, Sulfolan oder Hexa-
methylphosphotriamid) umgesetzt.

10 Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung der Kuppler
15, 16, 17, 18, 19 und 20.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Kupplern können Farb-
stoffbildende Kuppler, d.h. Verbindungen die zur Farbbildung
15 durch oxidative Kupplung mit aromatischen primären Amin-
entwicklern (beispielsweise Phenylendiamin-Derivaten oder
Aminophenol-Derivaten) bei der Stufe der Farbentwicklung
fähig sind, wie nachstehend beschrieben, verwendet werden.

20 Beispielsweise können verwendet werden Purpurrotkuppler,
wie etwa 5-Pyrazolon-Kuppler, ein Pyrazolbenzimidazol-
Kuppler, ein Cyanoacetylcumaron-Kuppler und ein offen-
kettiger Acylacetonitril-Kuppler,
25 Gelbkuppler, wie etwa ein Acylacetamid-Kuppler, (bei-
spielsweise Benzoylacetanilide oder Pivaloylacetanilide),
Blaugrünekuppler, wie etwa Naphtholkuppler und Phenolkuppler.

Es ist erwünscht, daß diese Kuppler eine hydrophobe Gruppe,
30 Ballastgruppe genannt, enthalten, d.h. diffusionsbeständig
sind oder in einer polymerisierten Form vorliegen. Die
Kuppler können entweder 4-Äquivalent oder 2-Äquivalent,
gegenüber Silberionen, sein. Darüber hinaus können es ge-
färbte Kuppler mit der Wirkung einer Farbkorrektur oder
35 Kuppler (sog. DIR-Kuppler), die beim Entwickeln einen Ent-
wicklungsinhibitor freisetzen, sein.

Neben DIR-Kupplern können farblose DIR-Kupplungsverbindungen,

- 1 die ein farbloses Kupplungsreaktionsprodukt liefern und
einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, verwendet werden.

Um die für ein lichtempfindliches Material erforderlichen
5 Charakteristika bereit zu stellen können zwei oder
mehrere Arten von Kupplern, wie oben beschrieben, in der
gleichen Schicht verwendet werden oder die gleiche Ver-
bindung kann in zwei oder mehreren Schichten eingesetzt
werden.

10

Die Kuppler können in eine Silberhalogenidemulsionsschicht
durch jedes bekannte und geeignete Verfahren eingeführt
werden, etwa dem in der US-PS 2 322 027 beschriebenen
Verfahren. Ein typisches Verfahren zur Einführung umfaßt
15 das Auflösen des Kupplers in einem geeigneten Lösungsmittel,
wie etwa Phthalsäure-Alkylestern (beispielsweise Dibutyl-
phthalat oder Dioctylphthalat), Phosphorsäureestern (bei-
spielsweise Diphenylphosphat, Triphenylphosphat, Tricresyl-
phosphat oder Dioctylbutylphosphat), Zitronensäureestern
20 (beispielsweise Tributylacetylcitrat), Benzoesäureestern
(beispielsweise Octylbenzoat), Alkylamiden (beispiels-
weise Diethyllaurylamid), aliphatischen Säureestern (bei-
spielsweise Dibutoxyethylsuccinat und Diethylazelat) und
Trimesinsäureestern (beispielsweise Tributyltrimesat) und
25 organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von etwa
30 bis 150°C, beispielsweise Niederalkylacetat (etwa Ethyl-
acetat oder Butylacetat), Ethylpropionat, sec-Butylalko-
hol, Methylisobutylketon, β -Ethoxyethylacetat oder Methyl-
cellosolveacetat, und danach das Dispergieren der resul-
30 tierenden Lösung in einem hydrophilen Kolloid.

35

Die hochsiedenden und niedrigsiedenden organischen Lösungs-
mittel, wie oben beschrieben, können in Kombination ver-
wendet werden.

Das Dispersionsverfahren unter Verwendung polymerisierter
Produkt, wie in der JA-PS 39853/76 und der JA-OS 59943/76
beschrieben, können ebenso angewandt werden.

1

Der Kuppler wird in das hydrophile Kolloid als eine alkalische wässrige Lösung eingeführt, wenn er eine Säuregruppe, wie etwa eine Carbon- oder Sulfonsäure, enthält.

5

Es ist günstig, daß der hierin verwendete photographische Farbbildner so gewählt wird, daß ein Bild mit mittlerer Abstufung bzw. Format erhalten werden kann.

10

16

20

26

30

36

- 1 Es ist bevorzugt, daß die maximale Absorptionsbande des aus einem Blaugrün-Farbbildner gebildeten Blaugrün-Farbstoffes zwischen etwa 600 und 720 nm vorliegt, die maximale Absorptionsbande des aus einem Purpurrot-Farbbildner gebildeten Purpurrot-Farbstoffes zwischen etwa 500 und 580 nm vorliegt und die maximale Absorptionsbande des aus einem Gelb-Farbbildner gebildeten Gelbfarbstoffes zwischen etwa 400 und 480 nm.
- 10 Bei Ausführung der vorliegenden Erfindung können bekannte Entfärbungsinhibitoren, wie nachstehend beschrieben in Kombination verwendet werden. Farbbildstabilisatoren, wie hierin verwendet, können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.
- 15 Bekannte Entfärbungsinhibitoren umfassen Hydrochinon-Derivate, wie beispielsweise beschrieben in den US-PS'en 2 360 290, 2 418 613, 2 675 314, 2 701 197, 2 704 713, 2 728 659, 2 732 300, 2 735 765, 2 710 801 und 2 816 028 sowie GB-PS 1 363 921, Gallussäure-Derivate, wie beispielsweise beschrieben in den US-PS'en 3 457 079 und 3 069 262, p-Alkoxyphenole, wie beschrieben in den US-PS'en 2 735 765 und 3 698 909 sowie JA-PS'en 20977/74 und 6623/77, p-Oxyphenol-Derivate, wie beschrieben in den 25 US-PS'en 3 432 300, 3 573 050, 3 574 627 und 3 764 337, JA-OS 35633/77, 147434/77 und 152225/77 sowie Bisphenole, wie beschrieben in der US-PS 3 700 455.

- Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material kann als 30 Antifarbschleiermittel Hydrochinon-Derivate, Aminophenol-Derivate, Gallussäure-Derivate oder Ascorbinsäure-Derivate enthalten. Beispiele hierfür sind beispielsweise beschrieben in den US-PS'en 2 360 290, 2 336 327, 2 403 721, 2 418 613, 2 675 314, 2 701 197, 2 704 713, 2 728 659, 35 2 732 300 und 2 735 765, JA-OS 92988/75, 92989/75, 93928/75, 110337/75 und 146235/77, sowie JA-PS 23813/75.

Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material kann wasser-

- 1 lösliche Farbstoffe als Filterfarbstoffe oder für verschiedene Zwecke, beispielsweise zur Verhinderung von Streuung bzw. Überstrahlung in dessen hydrophilen Kolloidschicht, enthalten.

5

- Solche wasserlöslichen Farbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Unter diesen Farbstoffen sind Oxonol-, Hemioxonol- und Merocyaninfarbstoffe besonders geeignet. Geeignete Beispiele dieser verwendbaren Farbstoffe sind in den GB-PS'en 584, 609 und 1 177 429, JA-OS'en 85130/73, 99620/74, 114420/74 und 108115/77 sowie den US-PS'en 2 274 782, 2 533 472, 2 956 879, 3 148 187, 3 177 078, 3 247 127, 2 540 887, 15 3 575 704, 3 653 905, 3 718 472, 4 071 312 und 4 070 352 beschrieben.

- Die photographische Emulsionsschicht des erfindungsgemäßen photographischen lichtempfindlichen Materials kann zum Zwecke der Steigerung der Empfindlichkeit oder des Kontrastes oder zur Beschleunigung der Entwicklung Polyalkylenoxid oder dessen Ether-, Ester-, Amin-, oder ähnliche Derivate, Thioetherverbindungen, Thiomorpholine, quaternäre Ammoniumchloridverbindungen, Urethan-Derivate, Harnstoff-Derivate, Imidazol-Derivate oder 3-Pyrazolidone enthalten. 20 Verbindungen, die für diesen Zweck verwendet werden können, sind beispielsweise beschrieben in den US-PS'en 2 400 532, 2 423 549, 2 716 062, 3 617 280, 3 772 021 und 3 808 003 sowie der GB-PS 1 488, 991.

- 30 Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material kann in seiner hydrophilen Schicht Ultraviolettstrahlen-Absorptionsmittel enthalten. Geeignete Ultraviolettstrahlen-Absorptionsmittel umfassen Benzotriazolverbindungen, die mit einer Arylgruppe substituiert sind (beispielsweise die in der 35 US-PS 3 533 794 beschriebenen Verbindungen), 4-Thiazolidon-Verbindungen (beispielsweise die in den US-PS'en 3 314 994 und 3 352 681 beschriebenen Verbindungen),

1 Benzophenon-Verbindungen (beispielsweise die in der JA-OS
2784/71 beschriebenen Verbindungen), Zimtsäureester-Ver-
bindungen (beispielsweise die in den US-PS'en 3 705 805
und 3 707 375 beschriebenen Verbindungen), Butadien-Ver-
5 bindungen (beispielsweise die in der US-PS 4 045 229 be-
schriebenen Verbindungen und Benzooxidol-Verbindungen (bei-
spielsweise die in den US-PS 3 700 455 beschriebenen Ver-
bindungen). Weiterhin können die in der US-PS 3 499 762
und JA-OS 48535/79 beschriebenen Verbindungen verwendet
10 werden. Ultrviolettstrahlen-absorbierende Kuppler (bei-
spielsweise auf Naphthol-basierende Blaugrünfarbstoffbilden-
dende Kuppler), Ultraviolettstrahlen-absorbierende Polymere
und dergleichen können ebenso verwendet werden. Diese Ultra-
violettstrahlen-Absorber können in einer speziellen Schicht
15 gebeizt werden.

Hierin verwendete photographische Emulsionen können einer
spektralen Sensibilisierung unter Verwendung von beispiels-
weise Methinfarbstoffen unterzogen werden. Farbstoffe, die
20 für diese spektrale Sensibilisierung verwendet werden
können, umfassen einen Cyaninfarbstoff, Merocyaninfarbstoff,
Komposit-Cyaninfarbstoff, Komposit-Merocyaninfarbstoff,
holopolaren Cyaninfarbstoff, Hemicyaninfarbstoff, Styryl-
farbstoff und Hemioxonolfarbstoff. Besondere geeignete
25 Farbstoffe sind solche, welche zu den Cyanin-, Merocyanin-
und Komposit-Merocyaninfarbstoffen gehören. Auf diese Farb-
stoffe sind alle die Kerne anwendbar, die üblicherweise
in Cyaninfarbstoffen als basische heterocyclische Kerne
eingesetzt werden, d.h. es können angewandt werden ein
30 Pyrrolinkern, Oxazolinkern, Thiazolinkern, Pyrrolkern,
Oxazolkern, Thiazolkern, Selenazolkern, Imidazolkern,
Tetrazolkern, Pyridinkern und dergleichen; Kerne, die
aus der Vereinigung alicyclischer Kohlenwasserstoffringe
zu den oben beschriebenen Kernen resultieren; und Kerne, die
35 aus der Vereinigung aromatischer Kohlenwasserstoffringe zu
den Kernen resultieren, d.h. ein Indoleninkern, Benzindolenin-
kern, Indolkern, Benzoxazolkern, Naphthoxazolkern, Benzo-

1

thiazolkern, Naphthoimidazolkern, Chinolinkern und dergleichen. Diese Kerne können an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen substituiert sein.

5

In Merocyanin- oder Komposit-Merocyaninfarbstoffen können als Kerne mit einer Ketomethylenstruktur 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Kerne verwendet werden, wie etwa ein Pyrazolin-5-on-Kern, Thiohydantoin-Kern, 2-Thiooxazolidin-2,4-dion-Kern, Thiazolidin-2,4-dion-Kern, Rhodanin -Kern und ein Thiobarbitursäure-Kern.

10

Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind beispielsweise beschrieben in der DE-PS 929 080, den US-PS'en 2 231 658, 2 493 748, 2 503 776, 2 519 001, 2 912 329, 3 656 959, 3 672 897, 3 694 217, 4 025 349 und 4 046 572, GB-PS 1 242 588 und JA-PS'en 14030/69 und 24844/77.

15

Diese Sensibilisierungsfarbstoffe können einzeln oder in Kombination miteinander verwendet werden. Oft werden sie in Kombination miteinander verwendet, insbesondere zum Zwecke der Supersensibilisierung. Geeignete Beispiele sind beschrieben in den US-PS'en 2 688 545, 2 977 229, 3 397 060, 3 522 052, 3 527 641, 3 617 293, 3 628 964, 3 666 480, 3 672 898, 3 679 428, 3 703 377, 3 769 301, 3 814 609, 3 837 862 und 4 026 707, GB-PS'en 1 344 281 und 1 507 803, JA-PS'en 4936/68 und 12375/78 sowie JA-OS 110618/77 und 109925/77.

20

25

Farbstoffe, die selbst keine spektrale Sensibilisierungswirkung besitzen oder Substanzen, die im wesentlichen kein sichtbares Licht absorbieren, jedoch Supersensibilisierung zeigen, können in Kombination mit Sensibilisierungsfarbstoffen in die Emulsionen eingebracht werden. Beispiele sind Amino-

styryl-Verbindungen, die mit einer stickstoffhaltigen heterocyclischen Gruppe substituiert sind (beispielsweise die in den US-PS'en 2 933 390 und 3 635 721 beschriebenen

35

- 1 Verbindungen), aromatische organische Säure-Formaldehyd-
Kondensate (beispielsweise die in der US-PS 3 743 510 be-
schriebenen Verbindungen, Cadmiumsalze und Azainden-Ver-
bindungen. Besonders geeignete Beispiele sind die in den
5 US-PS'en 3 615 613, 3 615 641, 3 617 295 und 3 635 721
beschriebenen Kombinationen.

Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Material kann mittels
bekanntem Verfahren verarbeitet bzw. behandelt werden. Bei
10 diesen photographischen Verarbeitungen können bekannte Ver-
arbeitungslösungen verwendet werden. Die Verarbeitungst-
emperatur wird gewöhnlicherweise im Bereich von 18 bis
50°C gewählt, kann jedoch niedriger als 18°C oder auch
höher als 50°C sein. Jede Entwicklungsverarbeitung (photo-
15 graphische Schwarz/Weiß-Verarbeitung) zur Bildung eines
Silberbildes und eine farbb photographische Verarbeitung,
umfassend eine Entwicklungsbehandlung zur Bildung eines
Farbbildes, kann auf das erfindungsgemäße lichtempfindliche
Material angewandt werden.

20

Ein Farentwickler besteht im allgemeinen aus einer
alkalischen wäßrigen Lösung, die ein farbbildendes Ent-
wicklungsmittel enthält. Als solche farbbildenden Ent-
wicklungsmittel können bekannte primäre aromatische Amin-
25 entwickler verwendet werden, wie etwa Phenylendiamine
(beispielsweise 4-Amino-N,N-diethylanilin, 3-Methyl-4-
amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N-ethyl-N-β-hydroxy-
ethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-
anilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-β-methansulfonamido-
30 ethylanilin und 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-methoxy-ethyl-
anilin).

Weiterhin können die Verbindungen verwendet werden, die
beispielsweise beschrieben sind in L.F.A. Mason,
"Photographic Processing Chemistry", Focal press (1966),
35 Seiten 226-229, den US-PS'en 2 193 015 und 2 592 364 sowie
der JA-OS 64933/73.

1 Der Farbentwickler kann weiterhin pH-Puffer, wie etwa
Sulfite von Alkalimetallen, Carbonsäuresalze, Borsäuresalze
und Phosphorsäuresalze, Entwicklungsinhibitoren, wie etwa
5 Bromide oder Iodide und organische Antischleiermittel ent-
halten. Weiterhin kann er, falls erforderlich, einen Weich-
macher für hartes Wasser, ein Konservierungsmittel, bei-
spielsweise Hydroxylamin, ein organisches Lösungsmittel,
beispielsweise Benzylalkohol und Diethylenglycol, einen
10 Entwicklungsbeschleuniger, beispielsweise Polyäthylenglycol,
quaternäre Ammoniumsalze und Amine, einen farbbildenden
Kuppler, einen konkurrierenden Kuppler, ein Schleiermittel,
beispielsweise Natriumborhydrid, einen Hilfsentwickler,
beispielsweise 1-Phenyl-3-pyrazolidon, einen Klebrigmacher,
15 die auf Polycarbonsäuren basierenden Gelatierungsmittel,
wie in der US-PS 4 083 723 beschrieben, die in der
DE-OS 2 622 950 beschriebenen Antioxidantien und dergleichen,
enthalten.

20 Nach der Farbentwicklung wird die photographische Emulsions-
schicht gewöhnlicherweise gebleicht. Dieses Bleichverfahren
kann gleichzeitig mit oder getrennt vom Fixierverfahren
ausgeführt werden. Bleichmittel, die verwendet werden können,
umfassen Verbindungen von mehrwertigen Metallen, beispiels-
25 weise Eisen (III), Kobalt (III), Chrom (VI) und Kupfer (II),
Persäuren, Chinone und Nitroso-Verbindungen. Beispiels-
weise können verwendet werden Ferricyanide, Dichromate,
organische Komplexsalze von Eisen (III) oder Kobalt (III),
Aminopolycarbonsäuren, wie etwa Ethylendiamintetraessig-
30 säure, Nitrilotriessigsäure und 1,3-Diamino-2-propanol-
tetraessigsäure oder Komplexsalze organischer Säuren, wie
etwa Zitronensäure, Weinsäure und Apfelsäure, Persulfate,
Permanganate, Nitrosophenol und dergleichen. Von diesen
Verbindungen sind Kalium-Ferricyanid, Eisen (III)-Natrium-
ethylendiamintetraacetat und Eisen (III)-Ammoniummethylen-
35 diamintetraacetat besonders geeignet. Ethylendiamintetra-
essigsäure-Eisen (III)-Komplexsalze sind sowohl in einer
unabhängigen Bleichlösung als auch einer Bleich-Fixier-

1 lösung in Form eines Einzelbades geeignet.

Zu diesen Bleich- oder Bleich-Fixierlösungen können ver-
 5 schiedene Additive sowie die Bleichbeschleuniger, wie in den
 US-PS'en 3 042 520 und 3 241 966, JA-PS 8506/70 und
 8836/70 sowie die in der JA-OS 65732/78 beschriebenen
 Thiolverbindungen zugesetzt werden.

10 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

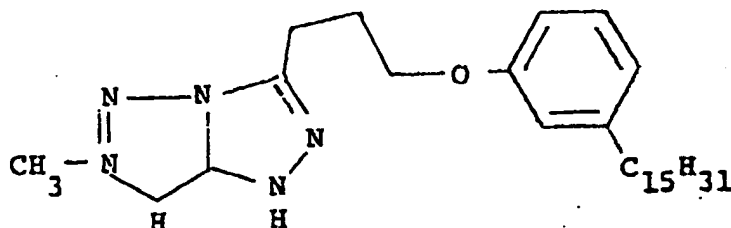
Film A

Der erfindungsgemäße Kuppler 22 (10 g) wurde in 10 ml
 15 Trioctylphosphat und 20 ml Ethylacetat gelöst und die
 so hergestellte Lösung zu 100 ml 10 %iger Gelatine, ent-
 haltend Natriumdodecylbenzolsulfonat, gegeben und durch
 Rühren unter Verwendung eines Homogenisier-Emulgiergerätes
 emulgiert. Die so hergestellte Emulsion wurde auf einen
 20 Cellulosetriacetat-Träger aufbeschichtet und getrocknet,
 um einen Film zu erhalten. Dieser Film zeigte eine gute
 Transparenz und besaß eine glatte Oberfläche.

Film B

25 In gleicher Weise wie für Film A wurde ein Film hergestellt,
 mit der Ausnahme, daß ein Vergleichskuppler A, wie nach-
 stehend gezeigt, anstelle von Kuppler 22 verwendet wurde.
 Die Transparenz des dabei erhaltenen Filmes war schlecht
 30 und die Oberfläche rauh. Ferner wurde eine Ausfällung des
 Kupplers A beobachtet. Dies zeigt, daß die erfindungsgemäße
 Verbindung hinsichtlich der Löslichkeit und Emulsionssta-
 bilität gegenüber dem Vergleichskuppler überlegen ist.

35 Kuppler A (Vergleichskuppler)



Beispiel 2

10 Die erfindungsgemäßen Kuppler 3, 8, 9, 16, 17 und 18 wurden in gleicher Weise wie bei Film A aus Beispiel 1 hinsichtlich der Löslichkeit und Emulsionsstabilität geprüft.

16 Die unter Verwendung dieser Kuppler hergestellten Filme besaßen eine gute Transparenz und eine glatte Oberfläche.

20 Weiterhin wurden unter Verwendung von Emulsionen, die zehn Tage lang in einem Kühlschrank stehengelassen wurden, Filme hergestellt. Diese Filme besaßen ebenso eine gute Transparenz und eine glatte Oberfläche.

Beispiel 3

Film C

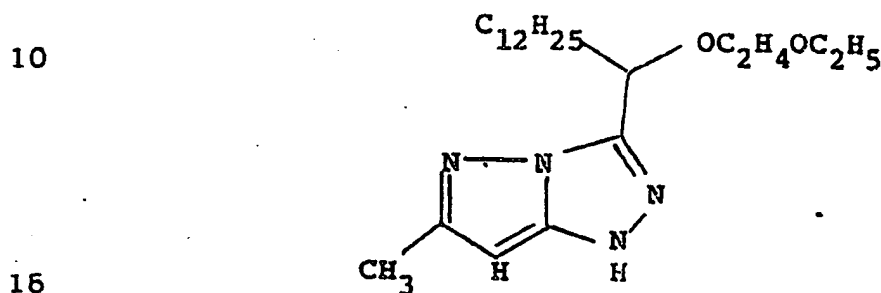
25 Vergleichskuppler B, wie nachstehend gezeigt, (8,2 g) wurde in 10 ml Trioctylphosphat, 5 ml Tricresylphosphat und 10 ml Ethylacetat gelöst und die so hergestellte Lösung zu 100 g einer 10 %igen wässrigen Gelatinelösung, enthaltend Natrium-
 30 di-sec-buthylnaphtalinsulfonat, zugegeben und durch Rühren unter Verwendung eines Homogenisier-Emulgiergerätes emulgiert, um eine Emulsion zu erhalten.

35 Die so erhaltene Emulsion wurde mit 300 g einer grünempfindlichen Silberchlorbromidemulsion (Br: 45 Mol%; Cl: 55 Mol%; Silbergehalt: 13,5 g) vermischt und Natriumdodecylbenzolsulfonat als Beschichtungshilfsmittel sowie 2-Hydroxy-4,6-

36 - 39.

- 1 dichlor-S-triazin als Härtungsmittel zugegeben. Die resul-
 tierende Mischung wurde auf einen Cellulose-triacetat-Träger
 aufbeschichtet und eine Gelatine-Beschichtungslösung (Gela-
 tine: 1 g/m²) hierauf aufbeschichtet und getrocknet, um ein
 5 Schutzschicht vorzusehen.

Kuppler B (Vergleichskuppler)



Film D

- In gleicher Weise wie bei Film C wurde ein Film hergestellt,
 20 mit der Ausnahme, daß 9,3g des erfindungsgemäßen Kupplers 21
 und 200 g der grünempfindlichen Emulsion verwendet wurden.

- Die Filme C und D wurden mit Hilfe eines Sensitometers mit
 Licht bei 1000 lux/sek. belichtet und danach mit den fol-
 25 genden Lösungen verarbeitet:

Entwickler

	Benzylalkohol	15 ml
	Na ₂ SO ₃	5 g
30	KBr	0,4 g
	Hydroxylaminsulfat	2 g
	4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- (β-(methansulfonamido)ethyl)- p-phenylendiamin	6 g
35	Na ₃ CO ₃ (Monohydrat)	30 g
	Wasser auf	1 Liter
	(pH: 10,1)	

1 Bleich-Fixierlösung

Ammoniumthiosulfat (70 Gew.-%)	150 ml
Na_2SO_3	15 g
Na Fe (EDTA)	40 g
5 EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure)	4 g
Wasser auf	1 Liter
(pH: 6,9)	

Verarbeitungsstufen

10	Temperatur (°C)	Zeit (Min.)
Entwicklung	33	3
Bleich-Fixieren	33	1,5
15 Spülen	28-35	3
Trocknen	-	-

Nach der obigen Verarbeitung wurde die Farbstoffentwick-
lungskonzentration mittels einem Macbeth-Densitometers, Status
20 AA Filter, gemessen.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 gezeigt:

Tabelle 1

25	<u>Film C</u>	<u>Film D</u>
Kuppler	B (Vergleichskupp- ler)	21 (erfindungsgem. Kuppler)
30 Menge an aufbeschich- tetem Ag	700 mg/m ²	466 mg/m ²
Menge an aufbeschich- tetem Kuppler	423 mg/m ²	481 mg/m ²
Molares Verhältnis von Ag zu Kuppler (Ag/Kuppler)	6	4
35 Maximale Dichte	2,51	2,95

1 Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß bei Film D unter Verwen-
dung eines erfindungsgemäßen Kupplers die Farbdichte hoch
ist, trotz der Tatsache, daß die Menge an aufbeschichtetem
Silber gering ist.

5

Beispiel 4

Die Filme E bis N wurden in gleicher Weise wie bei der Her-
stellung des Films D gemäß Beispiel 3 hergestellt, mit der
10 Ausnahme, daß 200 g einer grünempfindlichen Silberiodbromid-
emulsion (I: 6 Mol%; Br: 94 Mol%; Silbergehalt: 9 g) als
Emulsion und die in Tabelle 2 aufgeführten Kuppler verwen-
det wurden. Diese Filme wurden ebenfalls in der in Beispiel
3 aufgeführten Weise verarbeitet und die maximale Dichte
15 gemessen. In allen Fällen wurde das molare Verhältnis von
Silber zu Kuppler(Ag/Kuppler) auf 4 eingestellt.

Tabelle 2

	<u>Film</u>	<u>Kuppler</u>	<u>Maximale Dichte</u>
20	E	2	2,20
	F	3	2,45
	G	7	2,40
	H	9	2,25
25	I	12	2,60
	J	14	2,65
	K	16	2,65
	L	17	2,65
	M	19	2,60
30	N	21	2,65

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäßen
Kuppler ausgezeichnete Farbbildungseigenschaften besitzen.
Ebenso geht aus den Beispielen 1 und 2 hervor, daß die er-
35 findungsgemäßen Kuppler gute Löslichkeit aufweisen.